Ueber

Einwirkung von Quecksilberoxydsalz auf aromatische Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Richard Metzger
aus Heidenheim a. Br.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tübingen.
Verlag von Franz Pietzcker.
1901.

Von der Fakultät angenommen den 5. Juni 1901.

Druck von Otto Riecker in Tübingen.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozent Dr Otto Dimroth, auf Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Prof. Dr Freiherr v. Pechmann meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Herrn **J. Weiss**

in Dankbarkeit gewidmet.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Allgemeiner Teil:

Einleitung 9
Darstellung und Eigenschaften von Quecksilberarylsalzen im allgemeinen 12
Uebersicht der Versuchsresultate 14

Experimenteller Teil:

Einwirkung von Quecksilberacetat auf p. Kresol 21
Einwirkung von Jod auf p. Kresolquecksilberjodid 24
Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf p. Kresolquecksilberchlorid 29
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Thymol 31
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Resorcin und Hydrochinon 33
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Anisol und Phenetol . 36
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Benzaldehyd 40
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Benzophenon 41
Einwirkung von Brom auf Benzophenonquecksilberchlorid . . 43
Einwirkung von Brom auf Benzophenonquecksilberbromid . 44
Einwirkung von Quecksilberacetat auf Benzoësäure 46

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547024_0007

Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Von den Abhandlungen über metallorganische Verbindungen im weiteren Sinne, also auch über Arsen-, Antimon- und Wismutverbindungen sind vor allen die klassischen Arbeiten Bunsen's[1]) über das Kakodyl und seine Derivate von ganz hervorragender Bedeutung.

Sie trugen nicht wenig zur Bekräftigung der damals herrschenden, heute veralteten Radikaltheorie bei, welche zwar die Konstitution der chemischen Verbindungen nur in unzureichender Weise erklärte, aber als Vorgängerin der Typen und späteren Valenztheorie ihren Platz in der Geschichte der Chemie verdient.

Die Entdeckung der eigentlichen metallorganischen Verbindungen, besonders die nähere Erforschung der Zinkalkyle brachten Frankland[2]) auf den Gedanken, dass den Elementen eine bestimmte Sättigungskapacität zukomme. Diese Erkenntnis Franklands bildete die Grundlage der Valenztheorie, und mit ihr war der Weg zur heutigen Atomverkettungstheorie gebahnt, welche einen beispiellosen Aufschwung in der Chemie hervorrief.

Im allgemeinen wurden bisher die metallorganischen Verbindungen durch Einwirkung von Metall oder einer Legierung

[1]) Ann. d. Chemie **24**, 271 [1837], **31**, 175 [1839], **42**, 14 [1842], **46**, 1 [1843].

[2]) Ann. d. Chemie **85**, 329 [1853], **95**, 28 [1855].

desselben auf Halogenkohlenwasserstoffe dargestellt, eventuell unter Anwendung eines die Reaktion abschwächenden indifferenten Lösungsmittels. Hiebei nimmt das Metall unter Bildung von Halogenmetall das Halogen aus dem Kohlenwasserstoff heraus und tritt selbst in diesen ein.

Es seien hier einige Beispiele angeführt:

Der Eintritt von Zink in Jodalkyl verläuft in zwei wohlcharakterisierten Phasen. Zunächst entsteht ein Alkylzinksalz nach der Gleichung:

$$CH_3J + Zn = CH_3ZnJ$$

Erst bei höherer Temperatur bildet sich Zinkalkyl:

$$2\ Zn\begin{matrix}<^{CH_3}\\ _{J}\end{matrix} = Zn(CH_3)_2 + ZnJ_2$$

Quecksilber reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Halogenalkylen. Frankland [1]) setzte das Metall mit Jodmethyl zusammen dem Sonnenlichte aus und erhielt Methylquecksilberjodid.

Nach Dreher und Otto [2]) werden aromatische Quecksilberverbindungen am besten aus Natriumamalgam und Bromaryl dargestellt.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2\ C_6H_5Br + Na_2Hg = C_6H_5 \cdot Hg \cdot C_6H_5 + 2\ NaBr$$

Eine weitere Darstellungsmethode von Organometallen beruht auf der Einwirkung von metallischem Natrium auf Halogenkohlenwasserstoff und Halogenmetall, indem sich das Natrium des Halogens bemächtigt und Kohlenwasserstoffrest und Metall zusammentreten.

Auch doppelte Umsetzung der reaktionsfähigen Zinkalkyle mit Halogenmetall wurde schon vorteilhaft angewandt:

$$2\ BiBr_3 + 3\ Zn(C_2H_5)_2 = 2\ Bi(C_6H_5)_3 + 3\ ZnBr_2$$

---

[1]) Ann. d. Chemie **85**, 361 [1853].
[2]) Ann. d. Chemie **154**, 93 [1870].

Endlich kann ein Metall das andere aus seiner Verbindung mit Kohlenwasserstoff verdrängen. So entstehen beim Erhitzen von Quecksilberalkylen mit gekörntem Zink Kohlenwasserstoffverbindugen des letzteren:

$$Hg(C_3H_7)_2 + Zn = Zn(C_3H_7)_2 + Hg$$

In Bezug auf die Festigkeit, mit welcher in den metallorganischen Verbindungen ein Element an Kohlenwasserstoffradikal gebunden ist, gilt die Regel, dass diese Bindung um so lockerer ist, je mehr das Element einen elektropositiven Charakter annimmt. Die Beständigkeit der Wismutverbindungen ist also geringer als die der Arsenverbindungen. Zinkalkyle werden schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zersetzt in Zinkhydroxyd und Kohlenwasserstoff. Verhältnismässig beständig gegen Wasser und verdünnte Säuren sind die Quecksilberalkyle, welche sich da besonders zu Synthesen eignen, wo erstere zu heftig wirken.

Die Bedeutung der metallorganischen Verbindungen, besonders der Zinkalkyle, ist gerade in Bezug auf Synthese eine sehr grosse.

Die leichte Flüchtigkeit einiger Organometalle machte es möglich, durch Ermittlung der Dampfdichte das Molekulargewicht und demnach die Wertigkeit der betreffenden Metalle selbst zu bestimmen. So wurde durch Dampfdichtebestimmung des Bleitetramethyls die Fähigkeit des Bleies, vierwertig aufzutreten, festgestellt.

Vor einiger Zeit nun fand Otto Dimroth[1]), dass an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff in aromatischen Verbindungen direkt durch Quecksilber ersetzt werden kann und nannte den einer Substitution entsprechenden Vorgang Merkurierung. Die Methode, welche auf der Einwirkung

[1]) Vorläufige Mitteilungen in Ber. **31**, 2154 (1898), **32**, 758 (1899). Habilitationsschrift, Tübingen (1900). Referat hierüber: Centralblatt.

von Quecksilbersalz auf Verbindungen der aromatischen Reihe beruht, wird durch folgendes Schema veranschaulicht:

$$XHgX + HAr = XHgAr + XH\ ^{1})$$

Ebenso ist es auch gelungen, Quecksilber in aliphatische Verbindungen einzuführen [2]).

Es sei noch erwähnt, dass Volhard [3]) früher durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Thiophen ein Quecksilbersubstitutionsprodukt dieses Körpers erhielt.

Vorliegende Arbeit hatte den Zweck, nach der von Dimroth gefundenen Methode das Gebiet der aromatischen Quecksilberverbindungen zu erweitern und speziell die Einführung von Quecksilber in Aldehyd, Keton und Säure näher zu erforschen.

Darstellung und Eigenschaften der Quecksilberarylsalze.

Wie oben schon erwähnt, entstehen bei der direkten Substitutionsmethode stets Quecksilberarylsalze.

Dieselben können auch aus Quecksilberarylen durch Behandeln mit Säure gewonnen werden:

$$C_6H_5 \cdot Hg \cdot C_6H_5 + HCl = C_6H_6 + C_6H_5HgCl$$

Bei weiterem Behandeln mit Säuren tritt mit individuell verschiedener Leichtigkeit Spaltung ein, indem sich Quecksilbersalz und Kohlenwasserstoff bilden:

$$C_6H_5HgCl + HCl = C_6H_6 + HgCl_2$$

Umgekehrt gelingt es auch mit verschiedenen Mitteln Quecksilberarylsalze in Quecksilberaryle überzuführen.

---

[1]) X = Säurerest, Ar = Aryl.

[2]) K. A. Hofmann, Ber. **31**, 1904, 2212, 2783 (1898), **32**, 870 (1899). Biilmann, Ber. **33**, 1641; Ley, Ber. **33**, 1010 (1900).

[3]) Ann. d. Chemie **267**, 172 (1892).

Die Beständigkeit der ersteren gegen Alkalien ist im allgemeinen eine so grosse, dass selbst Kochen mit konzentrierter Natron- oder Kalilauge sie nicht angreift. Eine Ausnahme bilden die Resorcinquecksilberverbindungen, welche durch verdünnte Aetzalkalien rasch beim Erwärmen, nach einiger Zeit schon in der Kälte unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt werden. Die Ursache dieser Unbeständigkeit liegt vielleicht in den reduzierenden Eigenschaften des Resorcins.

Halogen reagiert mit Quecksilberarylsalzen schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem es das Quecksilber als Halogensalz eliminiert und an dessen Stelle tritt. Die Reaktion ist ein geeignetes Mittel zur Konstitutionsbestimmung derartiger Quecksilbersubstitutionsprodukte.

Zinnchlorür bewirkt allmählich in der Kälte, rascher beim Erwärmen eine Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Während hiebei in salzsaurer Lösung neben Quecksilber die betreffende organische Verbindung, deren Quecksilbersubstitutionsprodukt vorlag, entsteht, führt die Reduktion in alkalischer Lösung zu Quecksilberaryl und Quecksilber.

Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zersetzen Quecksilberarylsalze gewöhnlich erst in der Wärme. Auch hier macht wieder die Resorcinquecksilberverbindung eine Ausnahme, indem sie bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig widerstandsfähig gegen die beiden Reagentien ist.

Die Temperatur, bei welcher der Eintritt des Quecksilbers in aromatische Verbindungen erfolgt ist sehr verschieden. Im allgemeinen gelten für die Leichtigkeit, mit welcher Benzolderivate durch Quecksilber substituiert werden, dieselben Regeln wie für die Substitution von Halogenen, Nitrogruppen, etc. Während der Eintritt von Quecksilber in Resorcin schon bei Eiskühlung stattfindet, erfordert er bei Phenetol Wasserbadhitze, bei Benzoësäure wurde als geeignetste Temperatur 172° gefunden.

Auch bezüglich der Stellung, welche das Quecksilber zu andern im Benzolkern schon vorhandenen Substituenten

einnimmt, sind die allgemeinen Substitutionsregeln massgebend. So entstehen bei der Merkurierung von Tolnol, Phenol, Phenoläthern und Aminen Ortho- bezw. Paraquecksilberverbindungen. Merkwürdigerweise lieferten Benzophenon und Benzoësäure Orthoderivate. Die beiden Fälle, welche wohl als Ausnahmen zu betrachten sind, genügen natürlich nicht, um dem Quecksilber eine besondere Abneigung gegen die Metastellung zuzuschreiben. Weitere Untersuchungen hierüber werden noch gemacht.

Uebersicht der Versuchsresultate.

Vor der Darlegung der praktischen Versuche soll der Beschreibung der allgemeinen Darstellung und Eigenschaften der Quecksilberarylsalze eine solche der aufgefundenen Resultate folgen.

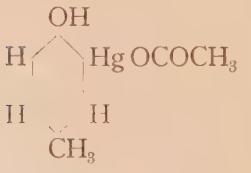
Als geeignetstes Quecksilbersalz zur Merkurierung erwies sich Quecksilberacetat, dessen Einwirkung auf folgende aromatische Verbindungen näher untersucht wurde:

Aus der Klasse der Phenole: p-Kresol, Thymol, Resorcin und Hydrochinon.

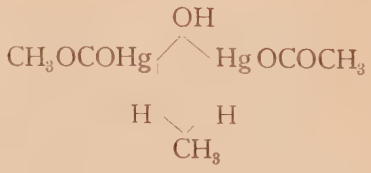
Von Aethern: Anisol und Phenetol.

Als Vertreter solcher Verbindungen, welche negative Atomgruppen enthalten, wurden Benzaldehyd, Benzophenon und Benzoësäure ausgesucht.

p-Kresol giebt mit Merkuriacetatlösung zwei Substitutionsprodukte: Oxytolylquecksilberacetat und Oxytolyldiquecksilberdiacetat



I.



II.

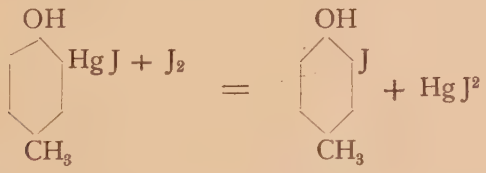
Da im p-Kresol die Parastellung zur Hydroxylgruppe durch Methyl besetzt ist, tritt das Quecksilber in Orthostellung zu jener. In grösserer Menge entsteht immer, auch bei Anwendung verschiedener Temperaturen die Monoquecksilberverbindung. Mit Natriumchloridlösung liefert dieselbe ein schön krystallisierendes Chlorid.

Das dem Oxytolyldiquecksilberdiacetat entsprechende Chlorid konnte wegen mangelnder Löslichkeit und Krystallisation nicht rein erhalten werden.

Die Reaktion geht bei Wasserbadhitze rasch von statten, bei gewöhnlicher Temperatur erfordert sie mehrtägiges Stehen des Gemisches.

Aus einer wässerigen Lösung von p. Kresolquecksilberchlorid fällt Jodkaliumlösung reines Jodid aus. Merkwürdigerweise gelingt dies nicht, wenn man eine Lösung des Chlorids in Alkohol anwendet. Hiebei findet immer Zersetzung unter Ausscheidung von Quecksilberjodid statt.

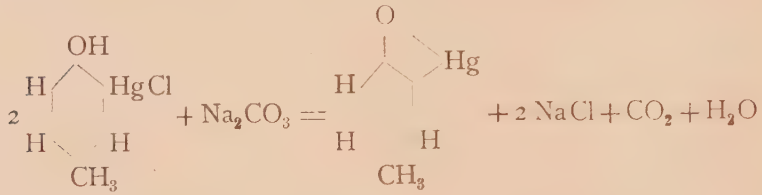
Jod spaltet bei gewöhnlicher Temperatur in Jodkresol und Quecksilberjodid:



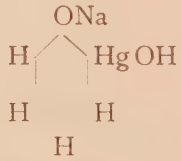
Das so entstandene Jod p-Kresol ist zweifellos ein Orthosubstitutionsprodukt, da die — Hg J Gruppe im p-Kresolquecksilberjodid, wie oben angeführt, erfahrungsgemäss in Orthostellung zur Hydroxylgruppe sich befindet.

Der Phenolcharakter des p. Kresols wird durch den Eintritt des Quecksilbers keineswegs verändert. Die Oxytolylquecksilbersalze lösen sich in verdünnter Natronlauge klar auf und werden aus dieser Lösung durch Kohlensäure als innere Salze wieder ausgeschieden, indem zwischen der sauren Hydroxylgruppe des p-Kresols und der basischen der — Hg OH Gruppe Wasser austritt. Die gleiche Verbindung entsteht durch Ein-

wirken einer wässerigen Sodalösung auf eine Lösung von Oxytolylquecksilberchlorid in Alkohol oder Wasser. Der Vorgang geht nach folgendem Schema:

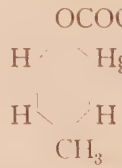


p. Kresolquecksilberoxyd bildet mit Natronlauge ein wie alle Phenolsalze durch die Kohlensäure der Luft leicht zersetzliches Natriumsalz von der Formel

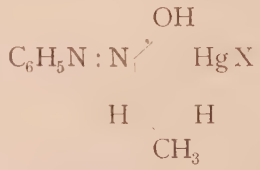


welches auch aus p. Kresolquecksilberchlorid und Natronlauge dargestellt werden kann.

Nach Schotten und Baumann lässt sich Oxytolylquecksilberchlorid in alkalischer Lösung leicht benzoylieren. Es entsteht p. Benzoyloxytolylquecksilberchlorid:



Mit Phenyldiazoniumchlorid kuppeln die Quecksilberverbindungen des p. Kresols in alkalischer Lösung unter Bildung ihrer Azóverbindungen von der allgemeinen Formel:



Wider Erwarten bleibt hier die -HgX Gruppe im Kern festhaften. Zum Vergleich sei hier das Verhalten der drei Phenolquecksilbersubstitutionsprodukte beim Kuppeln mit Phenyldiazoniumchlorid angeführt, welches Dimroth[1]) näher untersuchte:

Nur o. Oxyphenylquecksilbersalz vermag glatt mit Phenyldiazoniumchlorid zu kuppeln. Befindet sich aber der -HgX Rest im Phenol in Parastellung zur Hydroxylgruppe, so wird er beim Kuppeln in alkalischer Lösung grösstenteils durch die Azogruppe ersetzt, wobei Benzolazophenol und Quecksilberoxyd entstehen.

In der Diquecksilberverbindung endlich, in welcher eine Ortho- und die Parastellung zur Hydroxylgruppe durch Quecksilber besetzt sind, wird der eine -HgX Rest, und zwar der in Parastellung befindliche, durch die Azogruppe verdrängt.

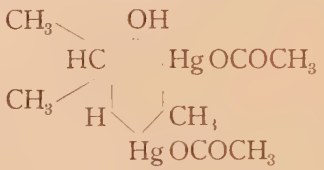
Noch in anderer Beziehung zeigt sich zwischen den Azoverbindungen der Phenylquecksilbersalze und denen der p. Kresolquecksilbersubstitutionsprodukte ein bemerkenswerter Unterschied:

Während die ersteren ein Molekül Mineralsäure und auch Essigsäure ziemlich fest zu binden vermögen, kommt den letzteren eine solche Fähigkeit nicht zu. Das Benzolazo o. Oxyphenylquecksilberchlorid liefert ausserdem mit Mineralsäuren additionelle Verbindungen, eine Eigenschaft, welche bei den Azoverbindungen der Oxytolylquecksilbersalze ebenfalls nicht beobachtet werden konnte.

Lässt man Quecksilberacetat bei Wasserbadhitze auf Thymol einwirken, so resultieren zwei Körper, ein quecksilberärmeres und quecksilberreicheres Substitutionsprodukt des Thymols. Bei Anwendung von einem Molekül Quecksilberacetat und einem Molekül Thymol erhält man nur in ganz geringer Menge Thymoldiquecksilberdiacetat, während in der Hauptsache Thymolquecksilberacetat sich bildet. Letzteres wurde in Chlorid verwandelt.

[1]) Habilitationsschrift, Tübingen (1900).

Ausschliesslich dagegen entsteht die quecksilberreichere Verbindung, wenn man zwei Moleküle Quecksilberacetat und ein Molekül Thymol in Reaktion treten lässt. Dieselbe dürfte der Erfahrung gemäss, dass bei Eintritt von zwei -Hg X Gruppen in Phenole, den allgemeinen Substitutionsregeln folgend, die eine in Ortho-, die andere in Parastellung zur Hydroxylgruppe eintritt, wohl mit Sicherheit die Konstitutionsformel



zukommen.

Wie andere in der Pharmazie verwendete Quecksilberpräparate der Phenole, wurde auch das unter dem Namen Hydrargyrum thymoloaceticum bekannte bisher als ein Phenolsalz betrachtet. Man fasste es auf als ein Gemenge eines gemischten Quecksilbersalzes des Thymols und der Essigsäure mit Quecksilberacetat und schrieb ihm die Formel

$$\left.\begin{matrix} CH_3COO \\ C_{10}H_{13}O \end{matrix}\right\rangle Hg + (CH_3COO)_2Hg\ ^{1})$$

zu.

Seiner Darstellungsweise nach ist dieser Körper aber zweifellos identisch mit obigem Thymoldiquecksilberdiacetat. Gegen die bisherige Auffassungsweise spricht ausser der Löslichkeit der Substanz in verdünnter Natronlauge ihr Verhalten gegen Schwefelammonium, von dem sie nur sehr langsam zersetzt wird.

Beide Quecksilbersubstitutionsprodukte des Thymols bilden schön krystallisierende Natriumsalze.

Resorcin reagiert mit Quecksilberacetat schon bei Eiskühlung. Es entstehen hiebei Resorcinquecksilber-

[1]) Schmid, pharm. Chemie 3. Aufl. Band II, 933 und Thoms Arzneimittel der organ. Chemie (1894).

acetat und Resorcindiquecksilberdiacetat. Nur durch Ueberführung derselben in die Chloride konnten krystallinische Verbindungen erhalten werden.

Die geringe Widerstandsfähigkeit der Resorcinquecksilberverbindungen gegen Natronlauge und Schwefelammonium wurde schon oben erwähnt.

Die Einführung von Quecksilber in Hydrochinon gelingt nicht, da diese Verbindung durch Quecksilberacetat sehr leicht zu Chinhydron oxydiert wird.

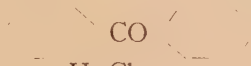
Anisol und Phenetol lieferten bei der Merkurierung schon bekannte Quecksilbersubstitutionsprodukte. Neben einer Paraverbindung konnte bei ersterem in sehr geringer Menge ein Orthoderivat erhalten werden, während beim Phenetol nur ein Parasubstitutionsprodukt gefunden wurde.

Im Gegensatz zu den Phenolen reagieren diese Phenoläther mit Quecksilberacetat nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst bei Wasserbadhitze.

Eine noch höhere Temperatur erfordern Benzaldehyd, Benzophenon und Benzoësäure.

Leider gelang es nicht, ein einheitliches Benzaldehydprodukt zu gewinnen.

Bei 155° erhält man aus Benzophenon und Quecksilberacetat Mono- und Diquecksilberverbindung. Dem Chlorid der ersteren kommt folgende Formel zu:

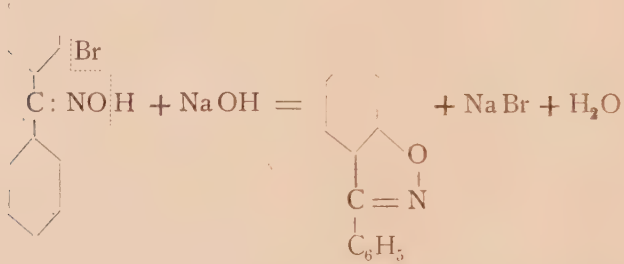


Wider Erwarten tritt hier Quecksilber nicht in Meta-, sondern in Orthostellung zur Carbonylgruppe[1]).

[1]) Durch Einwirkung von Brom auf Benzophenon bei 150° erhielten Demuth und Dittrich in geringer Ausbeute 3,3′ Dibrombenzophenon neben viel öliger Substanz. Ber. **23**, 3614 (1890).

Beim Eintragen von Benzophenon in rauchende Salpetersäure entsteht ausser 3,3′ Dinitrobenzophenon auch ein 2,2′-Derivat. Städel, Ann. **194**, 349 (1878).

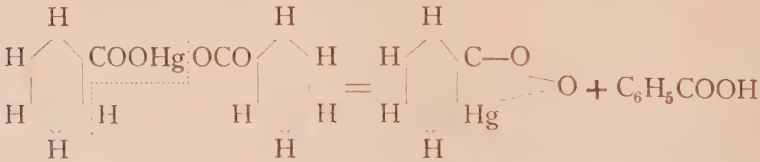
Die Konstitutionsbestimmung geschah wie gewöhnlich durch Einwirkung von Halogen, hier Brom, bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzophenonquecksilberbromid. Das entstandene o. Brombenzophenon wurde in Oxim, und dieses durch Kochen mit Alkali in Phenylindoxazen[1]) übergeführt. Die letzte für ein Orthohalogensubstitutionsprodukt des Benzophenons so charakteristische Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Benzophenondiquecksilberdichlorid konnte wegen mangelnder Krystallisation nicht ganz rein erhalten werden.

Auch Benzoësäure liefert ein Orthoquecksilbersubstitutionsprodukt.

Der Eintritt des Quecksilbers in den Kern erfolgt beim Erhitzen von Merkuribenzoat auf wenige Grade über seinen Schmelzpunkt unter Abspaltung von Benzoësäure. Die als inneres Salz des o. Benzoësäurequecksilberhydroxyds zu betrachtende Verbindung entsteht nach folgender Gleichung:



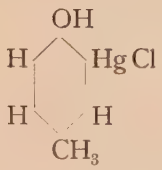
Beim Behandeln derselben mit Brom behufs Konstitutionsbestimmung wurde o. Brombenzoësäure erhalten.

[1]) V. Meyer und Cathcart, Ber. **25**, 1498 (1892).

Experimenteller Teil.

Quecksilberverbindungen des p. Kresols.

4. Oxy 1. Methylbenzol 3. Quecksilberchlorid.



10,8 g Quecksilberoxyd werden in einem halben Liter Wasser unter Zusatz von 9 g Eisessig heiss gelöst und mit 5,4 g in wenig Alkohol gelöstem p. Kresol versetzt. Man erwärmt das Gemenge kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis beim Versetzen einer Probe mit Natronlauge kein Quecksilberoxyd mehr ausfällt. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, von welchem man noch heiss in konzentrierte Natriumchloridlösung abfiltriert, wobei ein Gemenge von p. Kresolquecksilberchlorid und p. Kresolquecksilberdichlorid in Form eines dicken weissen Niederschlages sich abscheidet. Im Filtrate desselben ist durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nur noch spurenweise Quecksilber nachzuweisen.

Zur Entfernung des Natriumchlorids wird der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Trennung des Monoprodukts von der quecksilberreicheren Verbindung gelingt durch Ausziehen mit kaltem Alkohol, in welchem ersteres sehr

leicht, letztere so gut wie unlöslich ist. Der alkoholische Auszug wird eingeengt, das p. Kresolquecksilberchlorid durch Verdünnen mit viel Wasser ausgefällt, filtriert, getrocknet und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus viel Benzol gereinigt. Die in langen, baumartig verzweigten Nadeln erhaltene Substanz schmilzt bei 166° zu einer klaren Flüssigkeit, trübt sich bei weiterem Erhitzen gegen 176° und wird bei 183° wieder fest.

Sie ist leicht löslich in Aether, schwer in Benzol. 7 bis 8 g lösen sich in etwa 2 Liter siedendem Wasser.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,5288 g Sbst.: 0,4764 g CO_2, 0,0994 g H_2O, 0,3093 g Hg [1]
II. 0,5235 „ „ 0,4705 „ „ 0,1007 „ „ 0,3044 „ „
C_7H_7OClHg: Ber.: C 24,50, H 2,04, Hg 58,43
Gef.: I. „ 24,56, „ 2,08, „ 58,49
„ II. „ 24,50, „ 2,13, „ 58,15

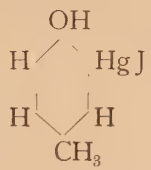
Leider war es nicht möglich, p. Kresoldiquecksilberdichlorid rein zu erhalten, da es in allen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Ein Versuch es aus Phenol unter Zusatz von wenig Alkohol umzukrystallisieren, führte zu keinem befriedigenden Resultate.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur reagieren p. Kresol und Quecksilberacetat, jedoch viel langsamer als bei Wasserbadhitze. Während zur Vollendung der Reaktion bei einem Versuche mit 10,8 g p. Kresol und 21,6 g Quecksilberoxyd in 18 g mit Wasser verdünntem Eisessig auf dem Wasserbade nur $^1/_2$ Stunde nötig ist, braucht derselbe Versuch bei Zimmertemperatur 2 Tage. Ein nennenswerter quantitativer Unter-

[1]) Bei der Ausführung der Analysen wurden Kohlenstoff, Wasser und Quecksilber zugleich bestimmt. Letzteres wird in einer an die Verbrennungsröhre angeschmolzenen U-Röhre unter Kühlung mit Wasser aufgefangen. Nach der Verbrennung sprengt man diese ab und bestimmt das in ihr teilweise kondensierte Wasser, sowie das Quecksilber durch Gewichtsdifferenz. Jenes wird im Vacuum über Schwefelsäure aus der U-Röhre entfernt, dieses durch Erhitzen im Kohlensäurestrom. Dimroth, Ber. **32**, 759 (1899).

schied der Mono- und Diprodukte bei beiden unter verschiedenen Temperaturverhältnissen angestellten Versuchen war nicht zu konstatieren. Es entstand immer etwas mehr Monoprodukt.

4. Oxy 1. Methylbenzol 3. Quecksilberjodid



8 g p. Kresolquecksilberchlorid werden in viel kochendem Wasser gelöst und in der Siedehitze mit einer heissen Jodkaliumlösung in geringem Ueberschuss versetzt. Hiebei fällt das Jodid in feinen Nädelchen aus. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 8,5 g.

Der Körper färbt sich ohne zu schmelzen bei 145° gelblich, gegen 170° rot, wobei ein Teil der zersetzten Substanz sublimiert:

Er ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, kaum löslich in Ligroïn.

0,2631 g Sbst.: 0,1836 g CO_2, 0,0450 g H_2O, 0,1211 g Hg
0,2535 „ „ 0,1371 „ AgJ

C_7H_7OJHg: Ber.: C 19,35, H 1,61, J 29,21, Hg 46,14
Gef.: „ 19,04, „ 1,90, „ 29,20, „ 46,02

p. Kresolquecksilberjodid kann auf dieselbe Weise wie das Chlorid nicht dargestellt werden, da in der essigsauren Lösung unter Gelbfärbung und Bildung von Quecksilberjodid Zersetzung eintritt. Trotz raschen Arbeitens deutete die Analyse des aus Benzol umkrystallisierten, schwach gelblich gefärbten Produktes auf unreines p. Kresolquecksilberjodid hin, das sich in Aether unter geringer Trübung löste.

Kocht man nun reines Jodid längere Zeit mit Benzol, so trübt sich die Lösung unter allmählicher Ausscheidung

eines gelblichen Körpers. Aus dem Filtrat krystallisiert dann noch ebenfalls gelblich gefärbtes p. Kresolquecksilberjodid wieder aus, welches dieselben Eigenschaften wie jenes unreine besitzt. Dieselbe Veränderung ruft Kochen mit Alkohol hervor, während merkwürdigerweise die Substanz Erhitzen mit Wasser verträgt.

Ein Versuch durch Erhitzen von p. Kresolquecksilberjodid mit überschüssigem Jodmethyl in der Einschmelzröhre auf 100° die — HgJ Gruppe durch — CH_3 zu ersetzen, lieferte ein negatives Resultat. Eine Analyse zeigte, dass das durch den Prozess schwach gelb gefärbte Jodid fast unverändert blieb.

Einwirkung von Jod auf p. Kresolqueksilberjodid.

Die ätherische Lösung von 20 g reinem p. Kresolquecksilberjodid wird in einem Pulverglase unter Umschütteln allmählich mit wenig mehr als der berechneten Menge einer Lösung von Jod in überschüssigem Jodkalium versetzt, wobei sich diese momentan entfärbt. Die Jodkaliumlösung, welche jetzt den grössten Teil des Quecksilbers als Quecksilberjodidjodkalium gelöst enthält, trennt man von der ätherischen Lösung im Scheidetrichter und schüttelt letztere so lange mit frischer Jodkaliumlösung aus, bis in dieser durch Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Quecksilbersulfid mehr nachzuweisen ist.

Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat lässt man sie bei Zimmertemperatur verdunsten. Der Rückstand erstarrt in der Kälte zu einer strahlig krystallinischen Masse, dem o. Jodp. Kresol.

Nach dem Destillieren mit Wasserdämpfen, Ausziehen mit Aether und Trocknen wird das vorher schwach grau gefärbte Produkt schön weiss erhalten. Ausbeute: 5 g. Schmelzpunkt: 35°.

Die Analyse ergab:

0,2229 g Sbst.: 0,2901 g CO_2, 0,0654 g H_2O
0,4071 „ „ 0,4067 „ AgJ
C_7H_7OJ: Ber.: C 35,89, H 2,99, J 54,27
Gef.: „ 35,53, „ 3,23, „ 54,01

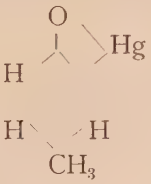
Die Entstehung des o. Jodp.Kresols ist daher nach folgender Gleichung auszudrücken:

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot HgJ + J_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot J + HgJ_2$$

o. Jodp.Kresol siedet bei gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt, ist aber im Vacuum leicht destillierbar. Es siedet bei 12 mm Druck konstant bei 117°. Das Destillat schmilzt nach dem Erstarren ebenfalls bei 35°. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Ligroin erhält man es durch Verdunsten in schönen haarförmigen Nadeln. In Wasser ist die Substanz unlöslich. Ihr Geruch erinnert an den des Jodphenols.

Durch Einwirkung von Jod auf p. Kresolnatrium haben Schall und Dralle[1]) eine ölige Substanz erhalten, welche sie als o. Jodp.Kresol beschrieben. Dieselbe wurde jedoch nicht analysiert und scheint unreines o. Jodp.Kresol zu sein.

1. Methylphenylen 3,4. Quecksilberoxyd.



Zur Darstellung dieses Körpers wird eine Lösung von 25 g reinem p. Kresolquecksilberchlorid in kaltem Alkohol in die verdünnte, siedend heisse Lösung der berechneten Menge Soda eingetragen. Hiebei bildet sich ein weisser, feinpulveriger Niederschlag von 1. Methylphenylen 3,4. Quecksilberoxyd, von welchem man nach dem Erkalten absaugt.

[1]) Ber. **17**, 2533 (1884).

Durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser wird das Produkt gereinigt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Reaktion wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\ CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot HgCl + Na_2CO_3 = 2\ CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot Hg + 2\ NaCl + H_2O.$$

0,3281 g Sbst.: 0,3268 g CO_2, 0,0645 g H_2O, 0,2134 g Hg

C_7H_6OHg: Ber.: C 27,42, H 1,96, Hg 65,39

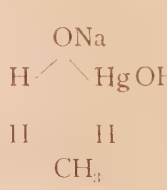
Gef.: „ 27,24, „ 2,19, „ 65,04

Anstatt zur Darstellung von Oxytolylquecksilberoxyd eine alkoholische Lösung des Chlorids zu verwenden, kann man dieses auch in viel heissem Wasser lösen und ebenso verfahren, wie oben.

Das Oxyd, welches in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, löst sich schwer in Phenol, kann aber daraus nicht in Krystallen erhalten werden. Aus seiner Lösung in verdünnten Alkalien wird es durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt Spaltung ein in p. Kresol und Quecksilberchlorid.

Mit Natronlauge liefert Oxytolylquecksilberoxyd ein Natriumsalz, dem die Konstitutionsformel



zukommt. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit ist es nötig, dasselbe in kleinen Portionen darzustellen.

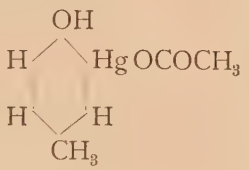
Man erwärmt das Oxyd am besten in kurzen Reagensgläschen mit wenig überschüssiger, etwa 12 prozentiger Natronlauge vorsichtig so lange, bis eben klare Lösung eintritt. Um

das gebildete Natriumsalz vor Kohlensäure zu schützen, lässt man in einem evakuierten, mit Natronkalk beschickten Exsikkator erkalten. Hiebei krystallisiert der Körper in hübschen Nadeln aus, welche rasch abgesaugt, mit wenig Eiswasser und dann mit Alkohol gewaschen werden.

0,5991 g Sbst.: 0,1169 g Na_2SO_4
$C_7H_7O_2NaHg$: Ber.: Na 6,64
Gef.: „ 6,32

Beim Stehen am Licht zersetzt sich das Salz allmählich unter Gelbfärbung. In Wasser ist es spielend löslich, schwerer in Alkohol und konzentrierter Natronlauge.

4. Oxy 1. Methylbenzol 3. Quecksilberacetat



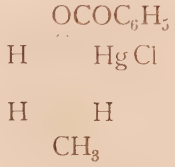
Das dem p. Kresolquecksilberchlorid entsprechende Acetat erhält man durch Lösen von Oxytolylquecksilberoxyd in heisser, verdünnter Essigsäure. Beim Erkalten scheidet sich die Substanz in hübschen Blättchen aus, welche im Vacuum über Natronkalk getrocknet werden. 2 g Oxyd lieferten dieselbe Gewichtsmenge Acetat.

0,3536 g Sbst.: 0,3786 g CO_2, 0,0877 g H_2O, 0,1934 g Hg
$C_9H_{10}O_3Hg$: Ber.: C 29,47, H 2,73, Hg 54,68
Gef.: „ 29,20, „ 2,76, „ 54,70

Oxytolylquecksilberacetat schmilzt bei 150° vorerwärmt[1]) unter Zersetzung bei 163°, nicht vorerwärmt zersetzt es sich schon gegen 150°.

[1]) Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes sich leicht zersetzender Körper ist es zweckmässig, sehr rasch zu erhitzen, oder noch besser das Schwefelsäurebad vorzuwärmen, um die durch langsames Erhitzen vorzeitig bewirkte Zersetzung zu vermeiden.

4. Benzoyl Oxy 1. Methylbenzol 3. Quecksilberchlorid



Oxytolylquecksilberchlorid lässt sich leicht benzoylieren.

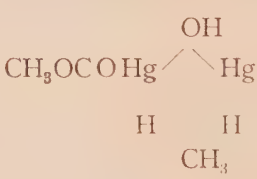
In eine Lösung von 5 g Substanz in überschüssiger, verdünnter Natronlauge wird unter Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur die berechnete Menge Benzoylchlorid allmählich eingetragen. Das Benzoylprodukt fällt hiebei in Flocken aus. Dieselben werden abgesaugt, ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Aus Benzol krystallisieren sie in sehr feinen weissen Nadeln, welche auf 220° vorerhitzt bei 241—242° schmelzen.

0,2198 g Sbst.: 0,3007 g CO_2, 0,0535 g H_2O, 0,0980 g Hg

$C_{14}H_{11}O_2ClHg$.: Ber.: C 37,60, H 2,46, Hg 44,82

Gef.: „ 37,31, „ 2,58, „ 44,58

4. Oxy 1. Methylbenzol 3,5. Diquecksilberdiacetat



Der bei der Darstellung von p. Kresolquecksilberchlorid (S. 21) zuerst ausgeschiedene weisse Niederschlag, von welchem heiss in konzentrierte Natriumchloridlösung abfiltriert wurde, ist ein Diquecksilbersubstitutionsprodukt des p. Kresols.

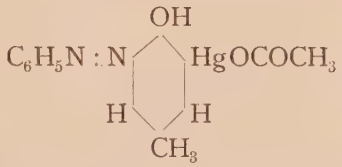
Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert bildet die Substanz körnige Krystalle, welche an der Luft getrocknet noch ein Molekül Krystallwasser enthalten. Die Entfernung desselben gelingt nicht ohne gleichzeitige Abspaltung von

Essigsäure. Gegen 200° zersetzt sich Oxytolyldiquecksilberdiacetat unter Rotfärbung ohne zu schmelzen.

I. 0,3715 g Sbst.: 0,2799 g CO_2, 0,0769 g H_2O, 0,2324 g Hg
II. 0,5412 „ „ 0,4049 „ „ 0,1090 „ „ 0,3360 „ „
$C_{11}H_{12}O_5Hg_2 + H_2O$: Ber.: C 20,54, H 2,18, Hg 62,34
Gef. I. „ 20,54, „ 2,28, „ 62,56
„ II. „ 20,47, „ 2,21, „ 62,10

Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf p. Kresolquecksilberchlorid.

3. Benzolazo 4. Oxy 1. Methylbenzol 5. Quecksilberacetat.



Eine berechnete Menge Phenyldiazoniumchlorid kuppelt rasch mit Oxytolylquecksilberchlorid in alkalischer Lösung.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren des entstandenen roten Niederschlages aus wenig Eisessig erhält man reines Benzolazooxytolylquecksilberacetat in roten, kugelförmig angeordneten Nädelchen, welche durch Auswaschen mit Aether vom Eisessig gereinigt werden. Getrocknet ist die Farbe derselben rotbraun.

5 g p. Kresolquecksilberchlorid lieferten 3 g reinen Azokörper. Durch längeres Kochen mit Eisessig wird die Ausbeute sehr beeinträchtigt, da hiebei leicht Zersetzung eintritt.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färbt sich die Substanz gegen 262° bräunlich und schmilzt unter Zersetzung bei 269°.

0,4054 g Sbst.: 0,5631 g CO_2, 0,1133 g H_2O
0,4575 „ „ 0,1936 „ Hg
0,4381 „ „ 24 ccm N (15°, 730 mm)

$C_{15}H_{14}O_3N_2Hg$: Ber.: C 38,27, H 2,97, N 5,95, Hg 42,58
Gef.: „ 37,90, „ 3,10, „ 6,15, „ 42,32

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit schön roter Farbe. In Alkohol, Aether und Benzol ist er schwer löslich, in Wasser unlöslich.

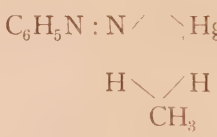
Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure tritt rasch Spaltung ein. Quecksilberchlorid, Essigsäure und Benzolazo-p. Kresol.

Letzteres wurde aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn umkrystallisiert und zeigte denselben Schmelzpunkt wie das zur Kontrole aus Phenyldiazoniumchlorid und p. Kresol dargestellte Benzolazo p. Kresol, nämlich 108—109°.

Eine Stickstoffbestimmung des durch Spaltung von Benzolazop. Kresolquecksilberacetat erhaltenen Benzolazo-p. Kresols ergab:

0,2610 g Sbst.: 30,4 ccm N (14°, 738 mm)
$C_{13}H_{12}ON_2$: Ber.: N 13,20, Gef.: N 13,29

3. Benzolazo 4. Oxy 1. Methylbenzol 5. Quecksilberchlorid



Eine kalte Lösung von 5 g Benzolazooxytolylquecksilberacetat in Eisessig wird mit überschüssiger konzentrierter Chlornatriumlösung versetzt, wobei das Chlorid als gelbbrauner Niederschlag sich abscheidet. Derselbe wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Eisessig und Chlornatrium befreit und im Vacuum getrocknet. Aus viel Alkohol krystallisiert das Produkt in feinen, gelbbraunen, seideglänzenden Nadeln, welche beim Erhitzen allmählich dunklere Farbe annehmen und bei 249° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute: 4 g.

0,2832 g Sbst.: 16,4 ccm N (15°, 726 mm)
0,3126 „ „ 0,1050 g AgCl
$C_{13}H_{11}ON_2ClHg$: Ber.: N 6,26, Cl 7,94
Gef.: „ 6,47, „ 7,99

In Alkohol, Aether und Benzol ist der Farbstoff ziemlich schwer löslich.

Quecksilberverbindungen des Thymols.

Bei der Merkurierung des Thymols entstehen je nach Anwendung von Quecksilberacetat und Thymol in verschiedenen molekularen Verhältnissen Substitutionsprodukte von verschiedenem Quecksilbergehalt.

Thymolquecksilberchlorid.

Die Darstellung dieses Monosubstitutionsproduktes gestaltet sich folgendermassen:

10,6 g (1 Mol.) Quecksilberacetat werden in mit wenig Eisessig versetztem Alkohol gelöst und in die heisse alkoholische Lösung von 5 g (1 Mol.) Thymol eingegossen. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ist alles Quecksilber in den Benzolkern eingetreten.

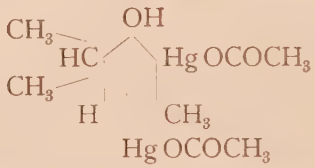
Aus der schwach getrübten Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten nur wenig einer weissen Substanz aus, welche als Thymoldiquecksilberdiacetat identifiziert wurde. Ausbeute: 0,5 g.

Beim Versetzen der Mutterlauge mit konzentrierter Chlornatriumlösung fällt Thymolquecksilberchlorid aus, welches noch durch geringe Mengen Diprodukt vereinigt ist. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus 40prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält ihn daraus in haarfeinen Nadeln, welche sich in kalter verdünnter Natronlauge klar lösen und nach mehrfachem Umkrystallisieren konstant bei 139,5° schmelzen. Ausbeute: 10 g.

0,3022 g Sbst.: 0,3465 g CO_2, 0,0946 g H_2O, 0,1580 g Hg
$C_{10}H_{13}OClHg$: Ber.: C 13,19, H 3,37, Hg 52,05
Gef.: „ 31,26, „ 3,47, „ 52,25

Das Natriumsalz des Thymolquecksilberchlorids, welches leicht durch Erwärmen des letzteren mit 12prozentiger Natronlauge entsteht, krystallisiert in hübschen Nadeln, welche leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich sind.

3. Oxy 1. Methyl 4. Isopropylbenzol 2,6. Diquecksilberdiacetat



Diese quecksilberreichere Verbindung des Thymols wird erhalten, wenn man eine heisse Lösung von 21,6 g (2 Mol.) Quecksilberacetat in Alkohol, welcher eine kleine Menge Eisessig zugesetzt ist, in eine heisse alkoholische Lösung von 5 g (1 Mol.) Thymol einträgt und die zunächst klare Flüssigkeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemenge zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Erkalten abgesaugt wird. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Essigäther und Eisessig erhält man reines Thymoldiquecksilberdiacetat in schönen Nadeln. In Alkohol sind dieselben schwer löslich. An der Luft getrocknet schmelzen sie auf 190° vorerwärmt unter Zersetzung bei 215—216°. Ausbeute: 18,5 g.

Die Analyse der im Vakuum über Natronkalk getrockneten Substanz ergab:

0,2560 g Sbst.: 0,2400 g CO_2, 0,0661 g H_2O, 0,1527 g Hg

$C_{14}H_{18}O_5Hg_2$: Ber.: C 25,20, H 2,70, Hg 60,09

Gef.: „ 25,39, „ 2,85, „ 59,65

Mit mässig verdünnter Natronlauge erwärmt, krystallisiert nach dem Erkalten das Natriumsalz der Verbindung in hübschen Blättchen aus.

Einwirkung von Quecksilberacetat auf Resorcin und Hydrochinon.

Resorcinquecksilberchlorid.

$C_6H_3(OH)_2HgCl$

Der Eintritt von Quecksilber in Resorcin geht ebenso wie derjenige anderer Substituenten ausserordentlich leicht und rasch vor sich.

28,35 g (1 Mol.) fein zerriebenes Quecksilberacetat werden in 60 ccm Wasser von Zimmertemperatur gelöst und allmählich in eine Lösung von 29,7 g (3 Mol.) Resorcin in 22 ccm Wasser unter Umschütteln eingetragen. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen ist die Reaktion beendet. Natronlauge fällt aus einer Probe kein Quecksilberoxyd mehr aus.

Längeres Stehenlassen ist zu vermeiden, da sonst plötzliche Ausscheidung eines Gemenges von Resorcinquecksilberacetaten erfolgt.

Von wenigen Flocken einer festen Substanz wird rasch in konzentrierte Chlornatriumlösung abgesaugt, wobei unreines Resorcinquecksiberchlorid sofort als weisser Niederschlag ausfällt oder nach kurzer Zeit in hübschen, scheinbar einheitlichen Nadeln auskrystallisiert. Man stellt dasselbe samt Mutterlauge zur Verbesserung der Ausbeute in Eis, saugt ab und wäscht mit Eiswasser nach.

Zur Reinigung schüttelt man das Gemenge, welches in der Hauptsache aus Resorcinmonoquecksilberchlorid und Resorcindiquecksilberdichlorid besteht, mit viel Aether aus, wodurch fast alle Substanz mit Ausnahme eines minimalen, schwach grau gefärbten Rückstandes in Lösung geht. Der ätherische Auszug wird abfiltriert, die Hauptmenge des Aethers auf dem Wasserbade, der Rest im Vacuum abgedampft und die zurückleibende feste Substanz über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute roh: 16g. Dieselbe ist deshalb so gering, weil in der ersten wässrigen Mutterlauge noch ziemlich Substanz enthalten ist, die auf keine Weise aus derselben brauchbar gewonnen werden konnte.

Der Umstand, dass die Nadeln, welche aus einem Gemisch der Lösungen von Resorcin und Quecksilberacetat auskrystallisierten, wie oben schon erwähnt, durchaus einheitlich erschienen, und dass der aus Aether erhaltene Körper lufttrocken bei 100—103° ziemlich konstant schmolz, erschwerte die Erkennung der Substanz als ein Gemenge. Erst durch die Analyse konnte dies sicher festgestellt werden.

Die Trennung der beiden Produkte geschieht mit Chloroform. Durch anhaltendes Ausziehen mit einer grossen Menge dieses Lösungsmittels auf dem Wasserbade geht Resorcinquecksilberchlorid in Lösung, während die quecksilberreichere Verbindung zurückbleibt.

Nach häufigem Umkrystallisieren aus viel Chloroform wird das Monoprodukt rein erhalten. Zunächst krystallisiert nur wenig Substanz aus, der Rest kann aber leicht durch teilweises Abdampfen der Mutterlauge gewonnen werden.

Die Krystalle des Resorcinquecksilberchlorids haben die Form von Prismen und sind chloroformhaltig. Einen Teil des Chloroforms geben sie leicht schon an der Luft ab, das übrige wurde in einem mit Paraffin beschickten, evakuierten Exsikkator entfernt. Frisch abgesaugt und auf Thonteller zerrieben, schmilzt das chloroformhaltige Produkt bei 104 bis 105°, nach Entfernung des Chloroforms, auf 100° vorerhitzt, bei 123°. Bei weiterem Erhitzen färbt es sich gegen 160° rötlich, gegen 180° blutrot. Ausbeute 11,7 g.

0,6217 g Sbst.: 0,4691 g CO_2, 0,0845 g H_2O, 0,3610 g Hg
0,3770 „ „ 0,1510 „ AgCl.

$C_6H_5O_2ClHg$: Ber.: C 20,87, H 1,45, Cl 10,29, Hg 58,08
Gef.: „ 20,59, „ 1,55, „ 9,92, „ 58,06

Resorcinquecksilberchlorid löst sich leicht in Aether, schwerer in kaltem Wasser. Letztere Lösung trübt sich nach längerem Stehen. Beim Erwärmen löst es sich in wenig Wasser einen Moment klar auf, trübt sich aber dann sofort, indem unter Ausscheidung eines feinen gelblichen Pulvers Zersetzung eintritt. Die Lösung in kalter Natronlauge

färbt sich nach einiger Zeit gelb, dann grün, endlich braun unter Ausscheidung eines schwarzen Niederschlages, mit heisser Natronlauge finden diese Uebergänge sehr rasch statt. Gegen Schwefelammonium ist die Resorcinquecksilberverbindung relativ unbeständig.

Der in Chloroform so gut wie unlösliche Körper, das Resorcindiquecksilberdichlorid ist schwach gelblich gefärbt und wird zur Reinigung durch Auswaschen mit wenig Aether von anhaftendem Resorcinmonoquecksilberchlorid befreit. Die Substanz, welche wenig Neigung zur Krystallisation zeigt, erhält man durch Verdunsten aus Aether als feines Pulver, das beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen gegen 200° sich allmählich dunkler färbt, ohne zu schmelzen. Ausbeute: 2,53 g.

0,4252 g Sbst.: 0,2933 g Hg

$C_6H_4O_2Cl_2Hg_2$: Ber.: Hg 69,10; Gef.: Hg 68,97

In Alkohol ist der Körper schwer löslich. Mit Natronlauge zersetzt er sich noch leichter als die quecksilberärmere Verbindung des Resorcins.

Wie oben angeführt, fällt beim Stehenlassen eines Gemisches der Lösungen von Quecksilberacetat und Resorcin ein Gemenge von Resorcinquecksilberacetaten aus, welche in ihrer Zusammensetzung den eben beschriebenen Chloriden entsprechen. Aber alle Versuche der Trennung der beiden Acetate sind missglückt. Schon beim Auswaschen mit kaltem Wasser zersetzen sich die Krystalle unter Gelbfärbung, indem vermutlich hydrolytische Spaltung eintritt. Auch aus schwach sauren Lösungsmitteln, welche eine Zersetzung verhindern sollten, wie verdünnte Essigsäure oder mit wenig Eisessig versetzter Essigäther, konnte kein einheitlicher Körper erhalten werden.

Bei Einwirkung von Quecksilberacetat auf Resorcin in andern Verhältnissen, etwa 1 Molekül zu 2 Molekülen, oder 1 : 1 entstehen gelblich gefärbte Körper, deren Farbe um so dunkler ist, je weniger Resorcin im Verhältniss zu Quecksilberacetat angewandt wird. Dieselben sind wahrscheinlich quecksilberreichere Verbindungen des Resorcins.

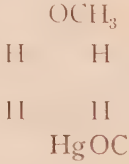
Hydrochinon liefert keine Quecksilberverbindung, sondern wird durch Einwirkung von Quecksilberacetat ebenso wie durch Eisenchlorid zu Chinhydron oxydiert. Beim Eingiessen einer wässrigen Lösung von 1 g (1 Mol.) Hydrochinon in eine Lösung von 1,46 g (1 Mol.) Quecksilberacetat schieden sich momentan grün schillernde, metallglänzende Nadeln ab. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure hatte die Substanz den Geruch des Chinons. In Aether löste sich der grösste Teil derselben auf, und beim Verdunsten schieden sich schöne prismatische Krystalle ab, welche bei 171° schmolzen und alle Eigenschaften des Chinhydrons[1]) hatten. Der in Aether unlösliche Rückstand erwies sich als reines metallisches Quecksilber.

Eine quecksilberhaltige organische Verbindung konnte nicht aufgefunden werden.

Quecksilberverbindungen des Anisols und Phenetols.

Während Quecksilberacetat im allgemeinen auf Phenole schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, erfolgt bei diesen Phenoläthern eine Reaktion erst bei Wasserbadhitze.

p. Anisylquecksilberacetat.



Zur Darstellung desselben erwärmt man 5 g (1 Mol.) Quecksilberacetat mit 14 g (8 Mol.) Anisol zwei Stunden lang auf dem Wasserbade. Hiebei löst sich das Quecksilbersalz bis auf eine kleine Spur auf, von welcher noch heiss abfiltriert

[1]) Wöhler, Ann. **151**, 153 (1844). Hesse, Ann. **200**, 248 (1880). Klinger und Strandke, Ber. **24**, 1341 (1891).

wird. Aus einer Probe des Filtrates darf durch Natronlauge kein Quecksilberoxyd mehr ausfallen. Beim Erkalten krystallisiert p. Anisylquecksilberacetat in kleinen Nädelchen aus, welche nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält aus diesem Lösungsmittel den Körper in perlmutterglänzenden Täfelchen, welche man im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Beim Trocknen im Dampftrockenschrank tritt leicht Zersetzung ein. Schmelzpunkt: 176,5°. Ausbeute: 2,75 g.

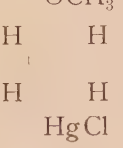
0,3207 g Sbst.: 0,3441 g CO_2, 0,0836 g H_2O, 0,1746 g Hg

$C_9H_{10}O_3Hg$: Ber.: C 29,47, H 2,73, Hg 54,67

Gef.: „ 29,29, „ 2,86, „ 54,45

Die Substanz ist identisch mit dem von Michaëlis und Rabinerson durch Erhitzen von p. Quecksilberanisyl mit Eisessig dargestellten p. Anisylquecksilberacetat[1]).

p. Anisylquecksilberchlorid.



Die Mutterlauge des p. Anisylquecksilberacetats, welche noch viel organische Quecksilberverbindung gelöst enthält, wird zur Gewinnung derselben mit konzentrierter Natriumchloridlösung durchgeschüttelt, wobei ein Gemisch von p. Anisylquecksilberchlorid und sehr wenig einer Orthoverbindung als weisser Niederschlag ausfällt.

Beim Uebertreiben des überschüssigen Anisols mit Wasserdämpfen wird fast alles o. Anisylquecksilberchlorid mitgerissen. Nach dem Erkalten filtriert man den Rückstand ab und reinigt ihn nach dem Trocknen durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol. p. Anisylquecksilber-

[1]) Ber. **23**, 2345 (1890).

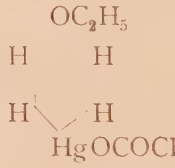
chlorid krystallisiert in Nädelchen, welche bei 239° schmelzen. Ausbeute: 2 g.

Das aus dem Destillat in geringer Menge ausgeschiedene o. Anisylquecksilberchlorid krystallisiert aus Alkohol in Nädelchen, aus Chloroform in kleinen Tafeln vom Schmelzpunkt 173 – 174°.

Beide Quecksilberverbindungen stimmten in Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt mit den von Michaëlis[1]) u. a. beschriebenen Quecksilbersubstitutionsprodukten des Anisols überein. Michaëlis erhielt die Paraverbindung durch Erhitzen von p. Quecksilberanisyl mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung, die Orthoverbindung entsprechend aus o. Quecksilberanisyl.

Die Darstellung der Phenetylquecksilbersalze schliesst sich eng an diejenige der Quecksilberverbindungen des Anisols an.

p. Phenetylquecksilberacetat.



5,3 g (1 Mol.) Quecksilberacetat werden in 18,2 g (9 Mol.) Phenetol unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach ½ Stunde ist die Reaktion beendet. Es wird heiss von Spuren ungelösten Quecksilberacetats abfiltriert. Das sich beim Erkalten in Nadeln ausscheidende p. Phenetylquecksilberacetat wird mit wenig Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz sintert bei 160° zusammen und schmilzt bei 162°. Ausbeute: 3,4 g.

0,2126 g Sbst.: 0,2434 g CO_2, 0,0615 g H_2O, 0,1116 g Hg

$C_{10}H_{12}O_3Hg$: Ber.: C 31,57, H 3,15, Hg 52,62

Gef.: „ 31,25, „ 3,19, „ 52,49

[1]) Ber. **23**, 2345 (1890) und **27**, 256 (1894).

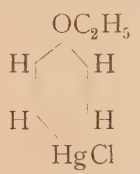
Aus verdünnter Essigsäure erhält man den Körper in hübschen Täfelchen.

Michaëlis und Geisler[1]) gaben für das durch Einwirkung von Eisessig auf p. Quecksilberphenetyl dargestellte p. Phenetylquecksilberacetat zwar keinen Schmelzpunkt an. Zur Beseitigung jeden Zweifels einer Identität der beiden Produkte aber wurde das vorliegende p. Phenetylquecksilberacetat in das entsprechende Chlorid übergeführt, dessen Schmelzpunkt nun mit dem von Michaëlis[2]) für p. Phenetylquecksilberchlorid angegebenen — 234° — übereinstimmte.

Bei einem Versuch aus der Mutterlauge durch Uebertreiben des überschüssigen Phenetols mit Wasserdämpfen noch mehr p. Phenetylquecksilberacetat zu gewinnen, begann dasselbe sich zu zersetzen.

Es wurde deshalb zur Ueberführung in Chlorid geschritten.

p. Phenetylquecksilberchlorid.



Beim Schütteln der Mutterlauge des p. Phenetylquecksilberacetats mit konzentrierter Chlornatriumlösung fällt das Chlorid quantitativ aus. Dasselbe wird abgesaugt, mit wenig Alkohol und Wasser gewaschen und aus viel Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz bildet feine Nadeln, welche bei 234° unter Zersetzung schmelzen.

Während bei der Merkurierung von Anisol neben einer Paraverbindung allerdings in nur sehr geringer Menge ein Orthoderivat entsteht, konnte trotz sorgfältiger Aufarbeitung ein solches bei Phenetol nicht gefunden werden.

[1]) Ber. **27**, 259 (1894).
[2]) Ber. **27**, 258 (1894).

Einwirkung von Quecksilberacetat auf Benzaldehyd.

Die geeignetste Temperatur, bei welcher Quecksilber in Benzaldehyd, eintritt, liegt bei 155—160°. Unterhalb derselben dauert die Reaktion ziemlich lange, so dass unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber Zersetzung stattfindet. Ebenso schädlich wirkt ein Erhitzen über 160°.

10 g (1 Mol.) fein zerriebenes Quecksilberacetat wurden in einen Kochkolben gebracht und mit 17 g (5 Mol.) Benzaldehyd versetzt. Um das Gemenge möglichst kurze Zeit einer hohen Temperatur aussetzen zu müssen, brachte man den Kolben in ein auf 120° vorerhitztes Oelbad, dessen Temperatur rasch auf 160° gesteigert wurde. Bei fortwährendem Umrühren war die Reaktion nach einer Viertelstunde beendet.

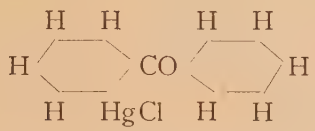
Durch Eingiessen der schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit in verdünnten Alkohol entstand ein Niederschlag, welcher abfiltriert und auf Thonteller getrocknet wurde. Die rosenrot gefärbte Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln kaum löslich, schwer in Eisessig.

Durch Umkrystallisieren des fein zerriebenen, durch Auswaschen mit Alkohol von Benzaldehyd und Benzoesäure befreiten Körpers aus diesem Lösungsmittel — wobei wegen leicht eintretender Zersetzung möglichst rasch gearbeitet werden musste —, erhält man neben viel gelatinösem Produkt farblose Krystalle, welche durch Absaugen des noch warmen Gemisches von jenem getrennt werden können. Kurze Zeit der Luft ausgesetzt, färben sich die Krystalle schwach rötlich.

Alle Versuche, einen einheitlichen Körper zu erhalten, blieben erfolglos. Eine Spaltung mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme lieferte metallisches Quecksilber, Quecksilberchlorid, Benzoësäure und Benzaldehyd. Neben einem Quecksilbersubstitutionsprodukt des Benzaldehyds war demnach ein solches der Benzoësäure entstanden.

Quecksilberverbindungen des Benzophenons.

Benzophenonquecksilberchlorid.



Bei der Darstellung dieses Benzophenonquecksilbersalzes wurden dieselben Vorsichtsmassregeln gegen Zersetzung beim Erhitzen im Oelbade beobachtet, wie bei der Einführung von Quecksilber in Benzaldehyd.

25 g (1 Mol.) Quecksilberacetat werden mit 45 g (3 Mol.) Benzophenon in der Reibschale innig vermischt und fein zerrieben. Das Gemenge wird in einem Kochkolben in ein auf 120° vorerwärmtes Oelbad gebracht, hierin rasch auf 155° erhitzt und so lange unter Umrühren auf dieser Temperatur gehalten, bis eine der flüssig gewordenen Substanz entnommene Probe mit Natronlauge kein Quecksilberoxyd mehr giebt. Die Dauer der Reaktion betrug etwa eine Viertelstunde.

Es gelang nicht, das nach dem Erkalten schmierig gewordene Benzophenonquecksilberacetat zum Krystallisieren zu bringen.

Zur Verwandlung in Chlorid wird deshalb die noch flüssige, warme Masse in konzentrierte Natriumchloridlösung gegossen und tüchtig im Scheidetrichter geschüttelt. Hiebei entsteht ein weisser Niederschlag, welcher, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus einem Gemisch von Benzophenonmonoquecksilberchlorid und der entsprechenden Diquecksilberverbindung besteht. Durch öfteres Ausschütteln mit Aether geht der grösste Teil in Lösung, der Rückstand ist schwach grau gefärbt. Der Aether wird zunächst auf dem Wasserbade dann im Vacuum vollständig abgedampft. Der Rückstand erstarrt in der Kälte zu einer weissen krystallinischen Masse, welche schon bei 40° schmilzt und ein Gemenge von Benzo-

phenonmonoquecksilberchlorid, wenig Benzophenondiquecksilberdichlorid und dem im Ueberschuss angewandten Benzophenon bildet. Nach Entfernung des letzteren durch Ausziehen mit Ligroïn in der Wärme, wobei nur ganz wenig Monoquecksilberverbindung mit in Lösung geht, erhöht sich der Schmelzpunkt des Produktes auf 125°.

Die Trennung der beiden Benzophenquecksilberverbindungen von einander ist mit ziemlichem Substanzverlust verbunden. Nur durch sehr häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man reines Benzophenonquecksilberchlorid in glänzenden Blättchen, welche bei 167—168° schmelzen. Ausbeute: 10,3 g.

0,3991 g Sbst.: 0,5406 g CO_2, 0,0769 g H_2O, 0,1930 g Hg

$C_{13}H_9OClHg$: Ber.: C 37,43, H 2,15, Hg 48,10

Gef.: „ 37,10, „ 2,13, „ 48,31

Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigäther, sehr schwer in Ligroïn.

Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird er in Quecksilberchlorid und Benzophenon gespalten. Aus 2 g Substanz wurden 0,75 g Benzophenon vom Schmelzpunkt 48,5° erhalten (0,87 g berechnete Menge). Bei einem Versuch, das Produkt zu destillieren, wurde Benzophenon abgespalten.

Durch Schwefelwasserstoff wird der in Wasser aufgeschlämmte und mit Salzsäure schwach angesäuerte Körper auch in der Wärme nur langsam zersetzt.

Benzophenondiquecksilberdichlorid.

Der in Aether schwer lösliche, schwach grau gefärbte Rückstand wird durch Ausziehen mit Alkohol als schwach gelblich gefärbte, amorphe Masse, dem, wie die Analyse zeigt, nicht ganz reinen Benzophenondiquecksilberdichlorid, erhalten. Ausbeute: 0,66 g.

0,1581 g Sbst.: 0,1448 g CO_2, 0,0240 g H_2O, 0,0957 g Hg

$C_{13}H_8OCl_2Hg_2$: Ber.: C 23,94, H 1,22, Hg 60,77

Gef.: „ 24,98, „ 1,89, „ 60,52

Einwirkung von Brom auf Benzophenonquecksilberchlorid.

Wie schon oben angeführt, ist das Verhalten der Halogene gegen Quecksilberarylsalze ein geeignetes Mittel zu deren Konstitutionsbestimmung.

Bei einem Versuch durch Einwirkung von Brom in Bromkaliumlösung auf Benzophenonquecksilberchlorid in diesem die — HgCl Gruppe zu eliminieren und dadurch zu einem Brombenzophenon zu gelangen entstand bei Anwendung von weniger als der berechneten Menge Brom ein in hübschen Nädelchen krystallisierender Körper, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich als reines Benzophenonquecksilberbromid erwies. Derselbe ist offenbar aus dem Chlorid und Bromkaliumlösung entstanden. Eine Analyse der bei 176° schmelzenden Substanz ergab:

0,4127 g Sbst.: 0,5158 g CO_2, 0,0772 g, H_2O, 0,1778 g Hg
0,2174 „ „ 0,0886 „ AgBr

$C_{13}H_9OBrHg$: Ber.: C 33,82, H 1.95, Br 17,34, Hg 43,41
Gef.: „ 34,00, „ 2,08, „ 17,34, „ 43,10

Da zur Konstitutionsbestimmung neues Material nötig war, wurde anstatt des Benzophenonquecksilberchlorids das Bromid in analoger Weise dargestellt:

Das noch warme Reaktionsprodukt von Quecksilberacetat und Benzophenon wird mit konzentrierter Kaliumbromidlösung behandelt, mit viel Aether ausgeschüttelt und wie das Chlorid gereinigt. Auch hier ist die Trennung der beiden entstehenden Quecksilberverbindungen mit grossen Verlusten verknüpft. Nach häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei zunächst milchige Trübung, dann krystallinische Abscheidung der Substanz stattfindet, erhält man reines Benzophenonquecksilberbromid vom Schmelzpunkt 176°. Die Ausbeute beträgt 25 % vom angewandten Merkuriacetat. Eine Quecksilberbestimmung ergab:

0,4136 g Sbst.: 0,1805 g Hg
$C_{13}H_9OBrHg$: Ber.: Hg 43,41; Gef.: Hg 43,69

In Aether lösen sich Benzophenonquecksilberbromid und die zwei — HgBr Gruppen enthaltende Verbindung des Benzophenons schwerer als die Chloride, ebenso in Alkohol.

Einwirkung von Brom auf Benzophenonquecksilberbromid.

25 g Benzophenonquecksilberbromid wurden in einem Pulverglase unter Zusatz von Seesand in Wasser aufgeschlämmt und allmählich unter Umschütteln mit einer Lösung von 8,67 g Brom in überschüssiger Bromkaliumlösung versetzt. Der Seesand hatte den Zweck, ein Zusammenballen der Sustanz zu verhindern. Sobald alles Brom eingetragen, wurde das Glas fest verschlossen so lange bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis die Farbe des Broms verschwunden war. Nach dem Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Aether enthielt die ätherische Lösung Brombenzophenon neben wenig Quecksilberbromid, die wässrige Quecksilberbromid und Bromkalium. Erstere schüttelt man zur Entfernung des Quecksilberbromids wiederholt mit einer Lösung von Bromkalium in Wasser aus.

Die nach dem Trocknen des ätherischen Auszuges mit entwässertem Natriumsulfat und Abdampfen des Aethers zurückbleibende ölige Substanz wurde nur schwer fest. Erst in einem Kältegemisch gelang es, dieselbe durch Einimpfen eines Benzophenonkrystalls und Reiben mit dem Glasstabe zum Krystallisieren zu bringen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ligroïn erhielt man einen konstant bei 35° schmelzenden, in weissen Nädelchen krystallisierenden Körper. Ausbeute 9,5 g. — Destilliert, erstarrt er zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche ebenfalls bei 35° schmilzt.

Eine Brombestimmung ergab den für Brombenzophenon erforderlichen Bromgehalt:

0,3547 g Sbst.: 0,2595 g AgBr
$C_{13}H_9OBr$: Ber.: Br 30,65; Gef.: Br 31,00

Da das durch Einwirkung von Brom auf Benzophenonquecksilberbromid erhaltene Produkt in seinem Schmelzpunkte mit keinem der drei in der Litteratur [1]) beschriebenen Brombenzophenone übereinstimmte, so war eine weitere Untersuchung nötig.

Die alkoholische Lösung der Substanz wurde zur Darstellung des Oxims mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin in stark ätzalkalischer Lösung einen Tag lang gekocht, wobei eine schwache Gelbfärbung der klaren Flüssigkeit eintrat. Beim Verdünnen mit der dreifachen Menge Wasser schied sich ein öliger Körper aus, welcher durch Ausäthern leicht von der alkalischen Lösung getrennt werden konnte. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Trocknen und Abdampfen des Aethers gelbgefärbte Krystalle, welche beim fraktionierten Umkrystallisieren aus nieder siedendem Ligroïn sich als ein Gemenge einer bromhaltigen, in Ligroïn schwerer löslichen, und einer bromfreien Substanz erwiesen.

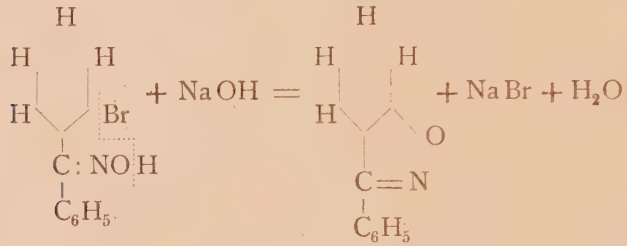
Erstere konnte als o. Brombenzophenonoxim identifiziert werden. Sie krystallisierte aus Alkohol in Prismen, welche nach Entfernung des Krystallalkohols im Vacuum denselben Schmelzpunkt (132°) hatten, wie er von V. Meyer und Cathcart [2]) für o. Brombenzophenonoxim angegeben wird.

Die bromfreie, gelbliche Verbindung krystallisierte nach einmaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck aus absolutem Alkohol in schönen farblosen Tafeln, welche bei 83 – 84° schmolzen.

[1]) Der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes liegt am nächsten dem von V. Meyer und Cathcart nur sehr flüchtig beschriebenen o. Brombenzophenon (42°).

[2]) Ber. **25**, 3293 (1892).

Sie war identisch mit dem von V. Meyer und Cathcart[1]) beschriebenen Phenylindoxazen, welches nach deren Angabe durch Erwärmen von o. Brombenzophenonoxim mit wässrigem Alkali unter Bromwasserstoffabspaltung entsteht:



Eine Elementaranalyse bestärkte die Thatsache:

0,1205 g Sbst.: 0,3505 g CO_2, 0,0494 g H_2O
$C_{13}H_9ON$: Ber.: C 80,00, H 4,62
Gef.: „ 79,62, „ 4,60

Aus der wässerigen alkalischen Lösung konnte nach vorsichtiger Neutralisation durch Ausäthern nur noch eine ganz geringe Menge einer dunklen öligen Substanz gewonnen werden, welche nicht fest wurde.

Damit war unzweifelhaft bewiesen, dass durch Einführung von Quecksilber in Benzophenon wenigstens in der Hauptsache ein Produkt entsteht, welches die — HgX Gruppe in Orthostellung zur Carbonylgruppe enthält.

Quecksilberverbindungen der Benzoësäure.

o. Oxymerkurylenzoësäure.

Das für die Darstellung der o. Oxymerkuribenzoësäure erforderliche Merkuribenzoat wurde auf folgende Weise gewonnen:

Durch Zusammengiessen der Lösungen der berechneten Mengen Merkurinitrat und Natriumbenzoat erhält man einen

[1]) Ber. **25**, 1498 (1892).

dicken weissen Niederschlag von wasserhaltigem Merkuribenzoat, welcher mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Durch Umkrystallisieren aus viel Chloroform unter Zusatz von etwas Benzoësäure entsteht in guter Ausbeute wasserfreies Merkuribenzoat in lanzettförmigen Krystallen, welche nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum bei 165° schmelzen.

0,3201 g Sbst.: 0,4441 CO_2, 0,0685 g H_2O, 0,1447 g Hg

$C_{14}H_{10}O_4Hg$: Ber.: C 37,98, H 2,26, Hg 45,28

Gef.: „ 37,83, „ 2,37, „ 45,20

Zur Darstellung der quecksilberorganischen Verbindung werden 25 g feingepulvertes Merkuribenzoat in einem Kochkolben solange im Oelbade auf 172° erhitzt, bis eine der Schmelze entnommene Probe sich in verdünnter Natronlauge klar löst. In den oberen Teil des Kochkolbens sublimiert reine Benzoësäure. Nach vollendeter Reaktion lässt man die gelblich gefärbte, fast ganz klare Schmelze erkalten und entnimmt sie dem Kolben am besten durch Zertrümmerung desselben. Die ziemlich harte Substanz wird fein gepulvert und durch Auswaschen mit Alkohol und Aether von anhaftender Benzoësäure befreit.

Zur weiteren Reinigung löst man sie in wenig überschüssiger Sodalösung auf und gewinnt sie daraus wieder durch Einleiten von Kohlensäure quantitativ als feines weisses Pulver. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum ergab die Analyse folgendes Resultat:

I. 0,3872 g Sbst.: 0,3603 g CO_2, 0,0494 g H_2O, 0,2420 g Hg

II. 0,4470 „ „ 0,4118 „ „ 0,0571 „ „ 0,2796 „ „

$C_7H_6O_2Hg$: Ber.: C 26,22, H 1,24, Hg 62,53

Gef.: I. „ 25,38, „ 1,42, „ 62,50

„ II. „ 25,13, „ 1,30, „ 62,55

Leider konnte keine reinere Substanz erhalten werden da der Körper, welcher keinen Schmelzpunkt hat, sehr geringes Krystallisationsvermögen besitzt und in allen organischen

Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Selbst Phenol, aus dessen Lösung er sich beim Erkalten in Flocken wieder ausscheidet, löst ihn nur schwierig auf.

Die Verbindung besitzt zugleich saure und basische Eigenschaften. Sie löst sich leicht in verdünnten Aetzalkalien und Soda, in letzterer unter Austreiben der Kohlensäure, andererseits in Eisessig, aus dem sie sich beim Erkalten gelatinös wieder abscheidet. Versetzt man die Lösung des Körpers in verdünnter Essigsäure mit einer Natriumchloridlösung, so fällt pulveriges Chlorid aus, das ebenfalls durch Krystallisation nicht weiter gereinigt werden kann. Seine Lösung in Soda giebt mit Bleiacetatlösung einen weissen, mit Kupferacetatlösung einen blaugrünen Niederschlag. Beide Niederschläge sind in Wasser so gut wie unlöslich. Auch durch Darstellung eines Kalium- oder Natriumsalzes der Säure, welche in konzentriertem Alkali schwer löslich sind, gelang es nicht, analysenreine Substanz zu erhalten.

Beim Kochen mit Salzsäure wird die Verbindung gespalten in Quecksilberchlorid und Benzoësäure. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt analoge Spaltung schon in der Kälte ein.

Die Behandlung mit Brom behufs Konstitutionsbestimmung lieferte o. Brombenzoësäure.

Der Weg, auf welchem man zu diesem Resultat gelangte, war folgender:

In Wasser aufgeschlämmte Substanz wurde allmählich mit einer Lösung der berechneten Menge Brom in Bromkalium unter Umschütteln im Pulverglase versetzt, wobei rasche Entfärbung des Broms eintrat. Es schied sich ein weisser Niederschlag aus, welcher als Quecksilberbromid identifiziert wurde. Das Filtrat hievon, welches die Brombenzoësäure als Kaliumsalz enthalten musste, wurde eingeengt und mit Salzsäure angesäuert, wobei die freie Säure ausfiel.

Da dieselbe in Wasser ziemlich löslich war und daraus in Nädelchen krystallisierte, musste man annehmen, dass keine p. Brombenzoësäure vorlag. Diese ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in Blättchen. Ferner bildete die aus-

geschiedene Brombenzoësäure ein in Wasser leicht lösliches Barium- und Zinksalz, während das Bariumsalz der m. Brombenzoësäure[1]) in Wasser sehr schwer löslich, das Zinksalz, wie gefunden wurde, noch unlöslicher ist.

Nach diesen Voruntersuchungen musste auf o. Brombenzoësäure geschlossen werden und die weitere Behandlung dementsprechend erfolgen.

Die der Substanz eventuell noch anhaftende Benzoësäure wurde mit heissen Wasserdämpfen abgetrieben, der Rückstand mit geschlämmtem Bariumkarbonat bis zur neutralen Reaktion gekocht und zur Trockene eingedampft. Die feste Masse wurde fein zerrieben und mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierte das für die o. Brombenzoësäure charakteristische Bariumsalz in schönen, langen, seideglänzenden Nadeln. Eine Brombestimmung der aus ihm freigemachten, bei 130° schmelzenden Säure ergab einen etwas zu hohen Prozentgehalt an Brom:

0,1865 g Sbst.: 0,1880 g AgBr
$C_7H_5O_2Br$: Ber.: Br 39,80; Gef.: Br 42,80

Nach weiterem Umkrystallisieren des Bariumsalzes aus Alkohol lieferte eine Bariumbestimmung des vom Krystallalkohol befreiten Salzes folgende Zahlen:

0,4006 g Subst.: 0,1710 g $BaSO_4$
$C_{14}H_8O_4Br_2Ba$: Ber.: Ba 25,51; Gef.: Ba 25,11

Die aus dem Bariumsalz freigemachte Säure hatte den Schmelzpunkt 137°, wie ihn V. v. Richter[2]) für o. Brombenzoësäure fand. Allerdings korrigiert Zincke[3]) denselben und giebt dafür 147—148° an. Es scheint ausserordentlich schwierig zu sein, diesen Schmelzpunkt zu erhalten. Zincke selbst giebt zu, dass der Schmelzpunkt durch die geringste Verunreinigung stark erniedrigt wird.

[1]) Reinecke, Z. 1869; 109.
[2]) Ber. 4, 465 (1871).
[3]) Ber. 7, 1502 (1874).

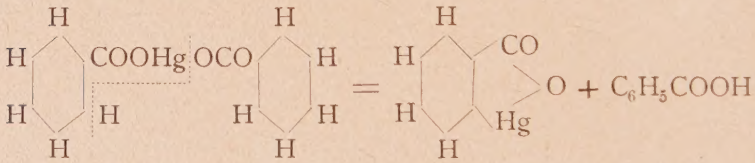
Eine Brombestimmung der bei 137° schmelzenden Säure ergab:

0,1858 g Sbst.: 0,1750 g AgBr

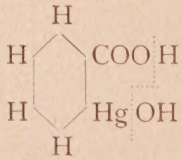
$C_7H_5O_2Br$: Ber.: Br 39,80; Gef.: Br 40,04

Das Amid der Säure zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 153°. Durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Sandbade bei 110° konnte das Produkt noch weiter gereinigt werden und schmolz dann bei 155—156°, was mit dem von Schöpf[1]) für das Amid der o. Brombenzoësäure angegebenen Schmelzpunkt übereinstimmt.

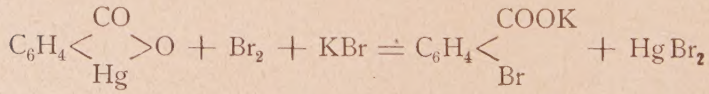
Der durch Erhitzen von Merkuribenzoat auf 172° entstandene Körper enthält also das Quecksilber in Orthostellung zur Carboxylgruppe. Gleichzeitig mit der Abspaltung der Benzoësäure erfolgt der Eintritt des Quecksilbers in den Kern:



Man kann die Verbindung als inneres Salz der o. Oxymerkuribenzoësäure auffassen:



Die Einwirkung von Brom müsste nun folgendermassen formuliert werden:



[1]) Ber. **23**, 3437 (1890).

Pesci [1]), welcher einen Körper von derselben Zusammensetzung durch Zusammenschmelzen von Quecksilberacetat mit Benzoësäure erhielt, behauptet, ohne einen wirklichen Konstitutionsbeweis zu liefern, dass darin das Quecksilber sich in Parastellung zur Carboxylgruppe befindet. Bei einer Nacharbeitung des Versuches von Pesci resultierte aber ein Körper, der mit dem aus Merkuribenzoat erhaltenen gleich war und ebenfalls durch Einwirkung von Brom in o-Brombenzoësäure übergeführt werden konnte.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die Untersuchungen über o. Oxymerkuribenzoësäure bereits beendet waren, als Pesci seine Arbeit veröffentlichte.

---

[1]) Centralblatt 1900. I. 1097 nach Atti R. Acad. dei Linei Roma (5) 9. I. 255.